

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-217010

(43)Date of publication of application : 10.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
C08F 14/18
C08F 14/22
C08F 30/08
C08J 3/24
C08K 3/00
C08K 5/109
C08K 5/41
C08L 27/12
C08L 27/16
C08L 43/04

(21)Application number : 2000-064167

(71)Applicant : UDAGAWA REIKO

(22)Date of filing : 01.02.2000

(72)Inventor : UDAGAWA AKIO
UDAGAWA REIKO**(54) POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte which has excellent preserving stability, high ion conductivity and superior mechanical properties and a lithium secondary battery using same which is compact and light weight and has a large capacity and high output density as well as excellent safety.

SOLUTION: This is a lithium ion secondary battery comprising a porous halogenous polymer film made by cross-linking the copolymer of fluorovinyliden, fluorine-containing unsaturated monomer (for example, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and chlorotrifluoroethylene) and alkoxysilane containing vinyl group (for example, trimethoxyvinylsilane, triethoxyvinylsilane and trimethoxy- α -fluoro-vinylsilane) and an electrolyte made by dissolving those ionic compounds included in it in the non-aqueous organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-217010

(P2001-217010A)

(43) 公開日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 F 0 7 0
C 0 8 F 14/18		C 0 8 F 14/18	4 J 0 0 2
14/22		14/22	4 J 1 0 0
30/08		30/08	5 H 0 2 9
C 0 8 J 3/24	CEW	C 0 8 J 3/24	CEWA

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-64167 (P2000-64167)

(22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)

(71) 出願人 598029667

宇田川 礼子

大阪府茨木市郡山2丁目23番14-603号

(72) 発明者 宇田川 秋夫

大阪府茨木市郡山2丁目23番14-603号

(72) 発明者 宇田川 礼子

大阪府茨木市郡山2丁目23番14-603号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質およびそれらを用いたリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解質の保持安定性に優れ、イオン導電率が高く、機械的特性に優れた高分子電解質および小型・軽量であり、容量が大きく出力密度が高く、安全性に優れたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 フッ化ビニリデン、含フッ素不飽和単量体（例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン）およびビニール基含有アルコキシシラン（例えば、トリメトキシビニールシラン、トリエトキシビニールシラン、トリメトキシ- α -フルオロビニールシラン）の共重合体を架橋した多孔質の含ハロゲンポリマーフィルムとそれに含まれるイオン性化合物を非水有機溶媒に溶解した電解液からなる高分子電解質を有するリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム電池（陽極、陰極および電解質からなる）において、電解質が、フッ化ビニリデン、含フッ素不飽和単量体（例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン）およびビニール基含有アルコキシシランの共重合体を母体とし、リチウム塩の溶解とリチウム塩を溶解できる溶媒からなる溶液を含有する高分子電解質であることを特徴とするリチウムイオン電池。

【請求項2】 ビニール基含有アルコキシシランが、ビニールトリメトキシシラン、ビニールトリエトキシシランあるいはトリアルコキシシラン- α -フルオロビニールシランである請求項1に記載の高分子電解質。

【請求項3】 請求項1に記載の共重合体をジブチル錫ジラウレート等のシラノール縮合触媒を含有した水中に浸漬することを特徴とする請求項1に記載の架橋高分子電解質。

【請求項4】 高分子電解質が多孔質の共重合体薄膜であることを特徴とする請求項1～請求項3に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 高分子電解質に含有される溶媒が、炭酸エステルであることを特徴とする請求項1～請求項4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 高分子電解質が、リチウム塩を溶解した溶液を30～80重量%含有することを特徴とする請求項1～請求項5に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素多孔質架橋高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池に関する。特に、サイクル耐久性、イオン導電性、機械的特性に優れ、小型であり、容量が大きく、出力密度が高く、安全性の高いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池は、高エネルギー密度であり、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等々に使用され、最近急速に需要が伸びている。研究も盛んに進められているが、特に LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の金属酸化物を陽極に用いるリチウムあるいはリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料を陰極に用い、有機溶媒とリチウム塩からなる非水電解液を用いたリチウムイオン二次電池が多数研究されている。

【0003】 特開平4-506726号公報、特開平8-507407号公報には高分子電解質が提案されているが、ポリエチレンオキシド系高分子電解質は、有機電解液の保持安定性が悪く、網目構造のポリアクリレート系高分子電解質は、電気化学的に不安定である。

【0004】 特開平10-284128号公報、特開平10-294131号公報には、フッ化ビニリデン・ヘ

キサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・パーフルオロアルキルビニールエーテル共重合体が各々提案されており、リチウム二次電池に用いると充放電サイクル耐久性が向上することが提案されている。

【0005】 米国特許第5418091号（1995年）には、ポリマー製電解セルセパレーター膜とその製造方法が提案されている。ポリマー材料と可塑性を含有しており、本組成物から可塑性の一部を除去する必要があり、ポリマーはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体である。米国特許第5429891号（1995年）には、架橋ハイブリッド電解質フィルムとその製造方法が提案されている。これらの提案の特徴は、共重合体中のヘキサフルオロプロピレンの含有量を制御することとである。その結果イオン導電率が高くなり、機械的強度が向上することが報告されている。

【0006】 特開平11-66948号公報には、フッ化ビニリデン・エチレン性不飽和単量体・エポキシ基含有単量体からなる共重合体を電子線により架橋する方法が提案されており、イオン導電性、機械的特性に優れた高分子電解質が得られ、小型であり、容量が大きく出力密度が高く安全性の高いリチウムイオン二次電池が得られることが報告されているが、高価であり大型の電子線照射設備が必要である。電子機器製品の普及に伴い、高性能の電池に対する要望が大きく、より高度な技術を求めて研究が進められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電子線照射設備を使用しない多孔質架橋含フッ素高分子電解質の製造方法およびこれら的高分子電解質を用いることにより、電解質の保持安定性、イオン導電性、機械的特性に優れ、小型・軽量であり、容量が大きく出力密度が高く、安全性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために、研究を進めた結果、母体である共重合体とイオン性化合物を非水有機溶媒に溶解した電解液からなる固体高分子電解質において、母体共重合体に特定のフッ化ビニリデン共重合体を用い、架橋構造を形成することにより、イオン導電性、機械的特性および高温における電解液の保持安定性に優れ、製造が容易である固体高分子電解質を得ることができた。本発明者等はフッ化ビニリデン、含フッ素不飽和単量体およびビニール基含有アルコキシシランからなる共重合体のフィルムを延伸して多孔質の高分子フィルムを作製し、架橋触媒としてジブチル錫ジラウレート等のシラノール縮合触媒を含有した水中に浸漬することにより、常温で架橋してイオン性化合物を非水有機溶媒中に溶解した電解液を含まずることにより、均一で多孔質の薄膜が得られ、イオン導電率

は1.0 mS/cm以上である。含ハロゲン共重合体は、フッ化ビニリデン、含フッ素不飽和単量体およびビニール基含有アルコキシシラン単量体の共重合体からなる固体高分子電解質である。多孔質のフッ化ビニリデン共重合体薄膜は従来公知の方法で容易に得ることができる。延伸法は最も一般的な方法であり、延伸温度、倍率等を制御することにより所定のサイズ口径の多孔質薄膜を得ることができる。

【0009】前記固体高分子電解質において、イオン性化合物の非水系有機溶媒に溶解した電解液が30～85重量%であり、前記イオン性化合物は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ または $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ から選択される一種以上の化合物であり、前記非水系有機溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびフェブチロラクトンから選択された少なくとも一種以上の有機溶媒を含む。

【0010】本発明は陽極、陰極および電解質からなるリチウム二次電池において、陽極活物質が LiMnO_2 、 LiNiO_2 または LiCoO_2 からなり、陰極活物質がリチウムイオンを吸蔵・放出できる材料からなり、電解質が前記の高分子固体電解質であることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【0011】本発明は、母体のポリマーとイオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液からなる固体高分子電解質であり、母体のポリマーが多孔質であり、特定の架橋触媒を用いて母体のポリマーに架橋構造を形成したフッ化ビニリデン共重合体を用いたことを特徴とする高分子電解質である。

【0012】母体のポリマーが多孔質であることが本発明の特徴であり、電解液の含浸を容易に行うことができるようになった。フッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデン、含フッ素不飽和単量体およびビニール基含有アルコキシシラン単量体の共重合体であり、これらの共重合体は比誘電率が高く、種々の低沸点有機溶媒に可溶で、成膜加工性に優れている。また、含フッ素不飽和単量体としてはテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニールエーテルあるいはクロロトリフルオロエチレンが好ましく、ビニール基含有アルコキシシラン単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}$

$\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 等が好ましく、架橋触媒としてはカルボン酸の金属塩、有機金属化合物、有機塩基、有機酸等が挙げられる。より具体的には、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、オクチル酸鉛等が好ましく使用され、常温で架橋することができる。また、母体のポリマーの結晶化度を小さくし、電解質溶液の保持性を高めることができる。

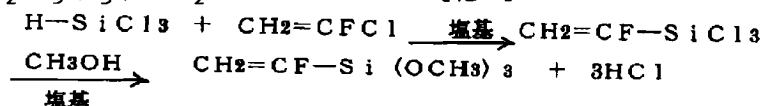
【0013】本発明の固体高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池は、イオン導電率が高く、従来のリチウム電池と同様の高い出力がある。また、安全性が高く、液漏れすることがなく、超薄型化することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において、共重合体の架橋を常温で行うため、含フッ素不飽和単量体としては、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニールエーテルあるいはクロロトリフルオロエチレン等が挙げられるが、テトラフルオロエチレンが最も好ましい。ビニール基含有アルコキシシラン単量体としては、トリメトキシビニールシラン、トリエトキシビニールシラン、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ 等が挙げられるが、トリメトキシビニールシラン、トリメトキシ- α -フルオロビニールシランが最も好ましい。これらの中で特に、フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン/トリメトキシビニールシラン共重合体が望ましく、フッ化ビニリデン55～75モル%、テトラフルオロエチレン10～20モル%、トリメトキシビニールシラン5～20モル%からなる共重合体が好ましく、トリメトキシビニールシランを10モル%以上添加することにより、共重合体の架橋密度が高くなり、さらに電極と高分子電解質との密着性が向上する。トリメトキシビニールシランおよびトリエトキシビニールシランは信越化学工業社で市販されているが、トリメトキシ- α -フルオロビニールシランは次式に示すスキームにしたがって合成することができる。

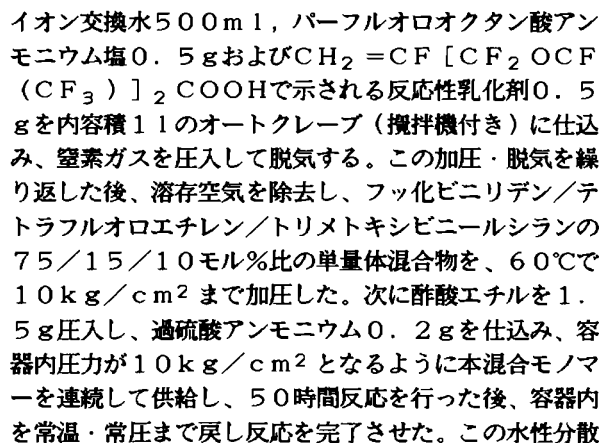
【0015】

【化1】



す。

【化2】



液を150℃の乾燥器中で1時間乾燥したところ、微粉体の共重合体が得られた。

【0025】前記で合成した共重合体10gを80gのテトラヒドロフランに溶解して、30分間静かに攪拌して気泡のない溶液を調製した。この溶液を表面を洗浄したステンレス基板上に塗布し、40℃で1時間かけて乾燥して高分子薄膜を作製した。このフィルムを100℃で2倍に延伸して厚さが100μmの多孔質薄膜を作製した。このフィルムを常温の3%DBTDL水溶液中に24時間浸漬して、乾燥させて架橋フィルムを作製した。一方、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート（重量比1対1）の混合溶液にLiPF₆を加えて、1モル/lのLiPF₆電解質溶液を調製した。前記のフッ化ビニリデン共重合体の架橋多孔質フィルムを混合電解質溶液に約1分間浸漬し、その後密閉容器内で35℃で12時間放置したところ、厚さが115μmの高分子電解質薄膜が得られた。電解質溶液の含有量は62重量%であった。この高分子電解質薄膜を一定の大きさに切り取り、イオン導電率を測定した。

【0026】実施例2

実施例1において、テトラフルオロエチレンの代わりにヘキサフルオロプロピレンを用いた以外は、実施例1と同様な方法で固体高分子電解質薄膜を作成したところ、厚さが100μmで電解質溶液の含有量は60重量%であった。

【0027】実施例3

【0033】実施例5

陽極活物質に金属酸化物、電解質に本発明の多孔質架橋高分子固体電解質、陰極にリチウムイオン吸蔵炭素材料を用いた薄型ポリマーリチウムイオン二次電池の概略図を図1に示す。この高分子リチウムイオン二次電池は次のようにして作製した。実施例1で調製したフッ化ビニリデン共重合体、LiPF₆、プロピレンカーボネートおよびテトラヒドロフランの10対1、5対10対100の重量比の溶液を作製した。この混合溶液に、LiMnO₂とアセチレンブラックの混合物（重量比は92対8）を加えて、攪拌して混合物を調製した。この混合物とフッ化ビニリデン共重合体の重量比が95対5の割合になるように調合した。次にこの混合物からテトラヒドロフランを蒸発除去し、25mAhの容量を持つ厚さ120μmの陽極活物質を作製した。その後厚さ20μmのステンレス箔からなる陽極集電体の片面の中央部分にはりつけた。前記陽極活物質を作製時に使用したフッ化ビニリデン共重合体を含む電解質溶液に、重量比が20対1の粉末石油コークスとアセチレンブラックの混合物

実施例1において、テトラフルオロエチレンの代わりにクロロトリフルオロエチレンを用いた以外は、実施例1と同様な方法で固体高分子電解質フィルムを作製したところ、厚さが95μmで電解質溶液の含有量は60重量%であった。

【0028】実施例4

実施例1において、LiPF₆の代わりにLi(CF₃SO₂)₂Nを用いた以外は実施例1と同様な方法で固体高分子電解質フィルムを作成したところ、厚さが98μmで電解質溶液の含有量は60重量%であった。

【0029】比較例1

実施例1において、高分子薄膜を作製した後、延伸処理を行わないで3%のDBTDL水溶液中に24時間浸漬して架橋した。それ以外は実施例1と同様な方法で高分子電解質薄膜を作製したところ、電解質溶液の含有量は43重量%であった。

【0030】比較例2

実施例1において架橋フィルムの混合電解液中の浸漬時間を短縮して、電解質溶液の含有量を20重量%とした。

【0031】実施例1から実施例4および比較例1、比較例2の高分子電解質薄膜のイオン導電率の測定結果を表1に示すが、本発明で得られた高分子電解質薄膜は高いイオン導電率を示すので、実用可能である。

【0032】

【表1】 本発明の固体高分子電解質のイオン導電率

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
イオン導電率 (mS/cm)	1.3	1.2	1.4	1.2	7.6×10^{-2}	6.6×10^{-4}

を混合し、攪拌して混合物を調製した。混合物とフッ化ビニリデン共重合体との重量比が95対5になるように調合した。この混合物からテトラヒドロフランを蒸発除去し、ロールプレスによりシート状に成形して、25mAhの容量を持つ厚さ150μmの陰極活物質を作製し、陰極集電体のステンレス箔にはりつけた。次に陽極集電体の外周部の上に加熱圧縮タイプのホットメルトを載せ、本発明実施例1の高分子固体電解質薄膜を陰極活物質層を形成した陰極集電体との間に挿入し、加熱することによりホットメルトを集電体の外周端部に完全に接続して、ポリマーリチウムイオン二次電池を作製した。リチウムイオン二次電池の放電特性を図2に、充放電特性を図3に示す。

【0034】実施例5の結果から、本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池は、性能において従来の電解液を用いた二次電池と殆ど変わらないことがわかった。

【0035】

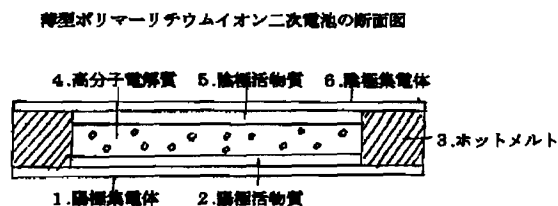
【発明の効果】本発明は、多孔質で架橋構造を形成した

フッ化ビニリデン共重合体を用いた固体高分子電解質である。多孔質の母体のポリマーを用いることにより電解液が含浸し易くなり、架橋することにより、イオン導電性、機械的特性に優れ、高温での電解液の保持安定性に優れた固体高分子電解質を得ることができる。また、本発明は前記固体高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池であり、導電率が高いので、従来の電解質溶液を用いた二次電池と同等の特性があり、安全性にも優れ、液漏れすることがない。

【図面の簡単な説明】

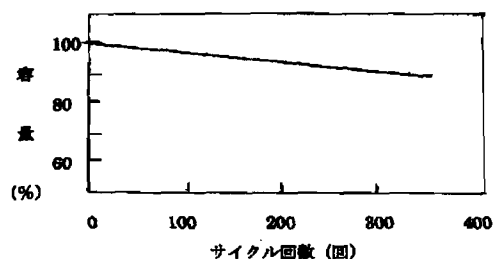
【図1】本発明の薄型ポリマーリチウムイオン電池の断面図を示す説明図である。

【図1】



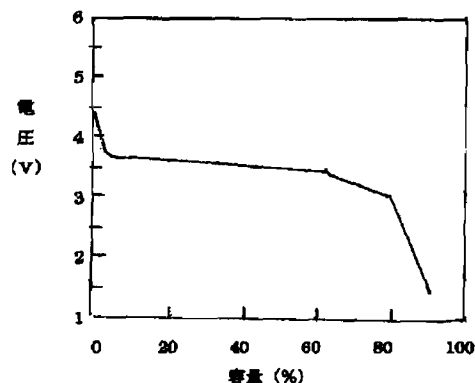
【図3】

リチウムイオン二次電池の充放電繰り返し特性



【図2】

リチウムイオン二次電池の放電特性



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08K 3/00
5/109
5/41
C08L 27/12
27/16
43/04

識別記号

F I

C08K 3/00
5/109
5/41
C08L 27/12
27/16
43/04

メモード (参考)

Fターム(参考) 4F070 AA11 AA23 AA24 AB09 AB14
GA01 GB06 GC02
4J002 BD121 BD141 DE196 DH006
DK006 EV216 EV236 EV266
FD116 GQ00 GQ02
4J100 AC24P AC26Q AC27Q AC31Q
AP16R BA77R CA05 EA13
HA53 HC85 JA43 JA45
5H029 AJ03 AJ06 AJ11 AJ12 AK03
AL06 AM02 AM03 AM04 AM05
AM06 AM07 AM16 BJ04 BJ12
CJ13 DJ13 EJ12 EJ14 HJ01